

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-175860

(43)Date of publication of application : 20.07.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 62-006048

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1987

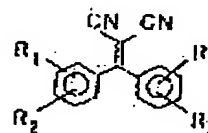
(72)Inventor : AKASAKI YUTAKA
SATO KATSUHIRO
TANAKA HIROYUKI
NUKADA KATSUMI
SUDO HIDEMI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electrophotographic characteristics of the titled body by incorporating a specific diphenyldicyanoethylene derivative to an electric charge transfer layer.

CONSTITUTION: The titled body comprises an electric charge generating layer and the electric charge transfer layer provided on a conductive supporting body. In the formula R1 is hydrogen atom, nitro or alkoxy carbonyl group, R2 is alkyl, alkoxy, nitro, cyano or alkoxy carbonyl group, R3 is hydrogen or halogen atom, alkoxy carbonyl or nitro group, R4 is hydrogen or halogen atom, alkyl, cyano, nitro, alkoxy carbonyl, a subst. or an unsubst. phenyl or a subst. or an unsubst. 4-phenyl phenyl group. Said diphenyl dicyanoethylene derivative has an electron transferring property more than equivalent to that of 2,4,7-trinitrofluorenone (TNF). Accordingly, the positive charge electron photographic sensitive body in which said derivative is used to the electron transfer agent of the charge transfer layer has the excellent electrophotographic characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-175860

⑤ Int. Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和63年(1988)7月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 電子写真感光体

⑰ 特 願 昭62-6048

⑱ 出 願 昭62(1987)1月16日

⑭ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑮ 発 明 者 佐 藤 克 洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑯ 発 明 者 田 中 浩 之 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑰ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

⑱ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛
最終頁に続く

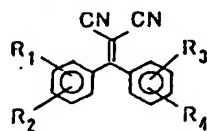
明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とよりなる感光層を有する電子写真感光体において、該電荷輸送層が下記一般式(I)で示されるジフェニルジシアノエチレン誘導体を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(I)

(式中、 R_1 は水素原子、ニトロ基又はアルコキシカルボニル基を表わし、 R_2 はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表わし、 R_3 は水素原子、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はニトロ基

を表わし、 R_4 は水素原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、置換又は非置換フェニル基又は置換又は非置換4-フェニルフェニル基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体に関する。

従来の技術

従来、有機光導電体を用いた電子写真感光体は、無公害、高生産性、低コスト等の利点があるため、種々研究されており、感光体に増感剤としてほう素化合物を用いたものも知られている(例えば、特開昭54-30834号公報参照)。

ところが、有機光導電体のうち、可視光を吸収して電荷を発生する物質は、電荷保持力に乏しく、逆に、電荷保持力が良好で、成膜性に優れた物質は、一般に可視光による光導電性がほとんど無いという欠点がある。この問題を解決するために、

感光材を可視光を吸収して電荷を発生する電荷発生剤と、その電荷の輸送を行う電荷輸送材料とに機能分離した層構成を有する積層型の感光層とすることが行われている。そして、電荷発生剤及び電子輸送剤については、数多くのものが提案されており、電荷輸送剤としては、アミン化合物、ヒドラゾン化合物、ピラズリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、カルバゾール化合物等が知られている。発明が解決しようとする問題点

ところで、機能分離型の電子写真感光体においては、コロトロンにおけるオゾンの発生防止、現像におけるトナーの帯電制御等の点から、正帯電型の方が望ましい。ところが、正帯電型として用いる場合、電子輸送剤が正孔輸送性のものの場合、電荷発生層を上層とする必要があるが、電荷発生層はその性質上、薄膜化させるのが通常であり、感光体としての機械的特性を満足させるには不充分である。又、負帯電で用いるための複写機側の工夫も必要である。そこで比較的膜厚の電荷輸送

層を上層として正帯電性の感光体を得たいという要望も一方にあり、そのためには、電荷輸送層において、十分に有効な電子輸送剤を用いることが必要である。しかしながら、従来提案されている電子輸送剤で充分有効なものは知られていない。

本発明は、従来の上記のような問題点に鑑みてなされたものである。

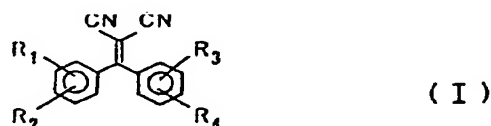
したがって、本発明の目的は、優れた電子写真特性を有する正帯電用の積層型電子写真感光体を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、研究の結果、一群のジフェニルジシアノエチレン誘導体を電荷輸送剤として用いると、良好な電子写真特性を示す正帯電性電子写真感光体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

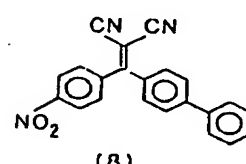
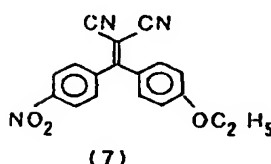
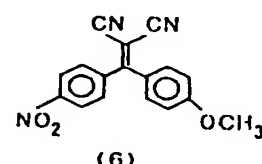
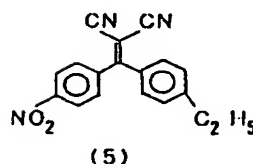
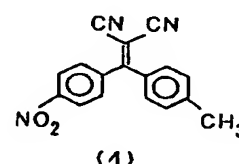
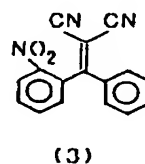
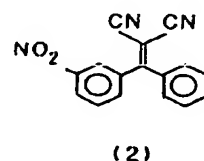
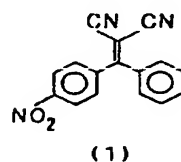
本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、電荷発生層及び電荷輸送層を有するものであり、そして、電荷輸送層が下記一般式 (I) で示されるジフェニルジシアノエチレン誘導体含有する

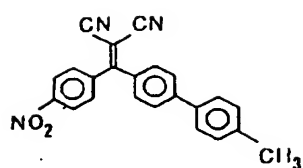
ことを特徴とする。



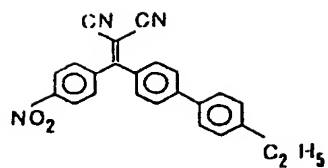
(式中、 R_1 は水素原子、ニトロ基又はアルコキシカルボニル基を表わし、 R_2 はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表わし、 R_3 は水素原子、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はニトロ基を表わし、 R_4 は水素原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、置換又は非置換フェニル基又は置換又は非置換4-フェニルフェニル基を表わす。)

本発明において用いられる上記一般式で示される化合物としては、例えば、次のものが例示される。

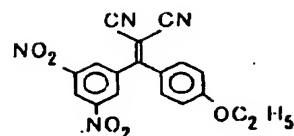




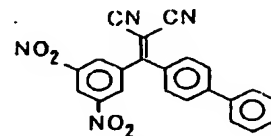
(9)



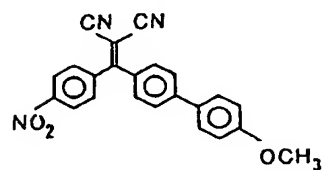
(10)



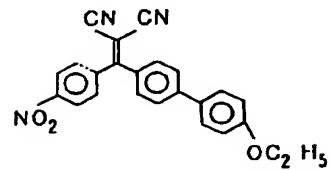
(17)



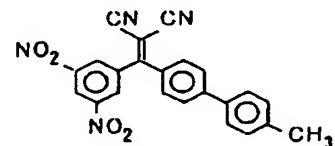
(18)



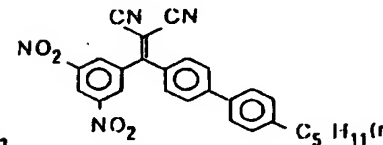
(11)



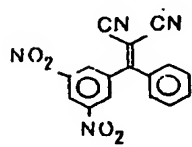
(12)



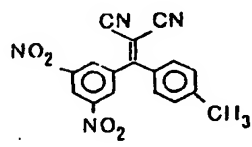
(19)



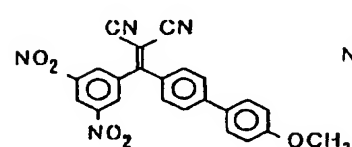
(20)



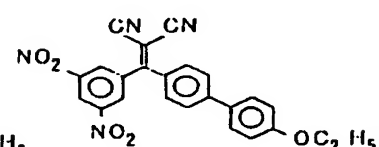
(13)



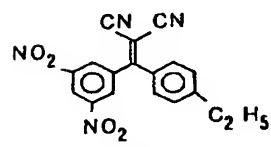
(14)



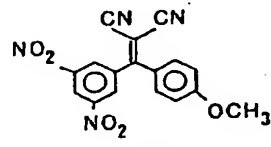
(21)



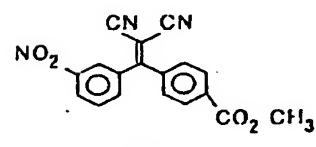
(22)



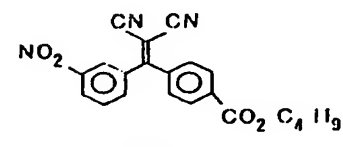
(15)



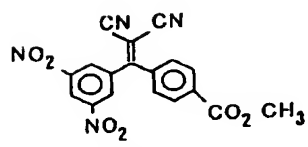
(16)



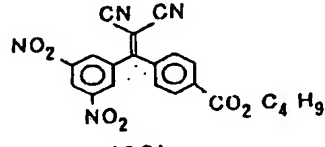
(23)



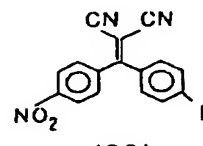
(24)



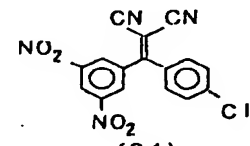
(25)



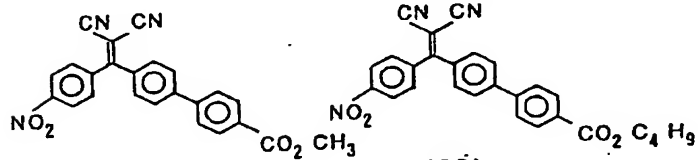
(26)



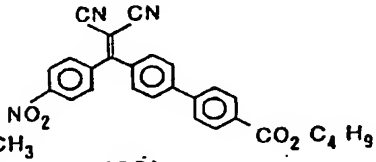
(33)



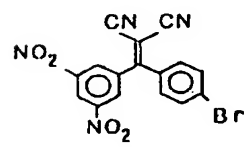
(34)



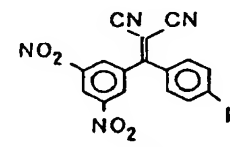
(27)



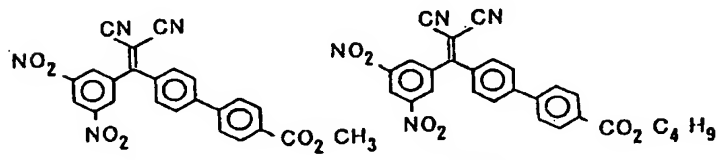
(28)



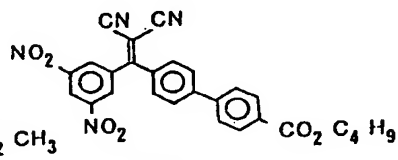
(35)



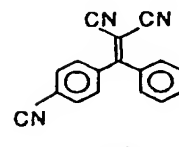
(36)



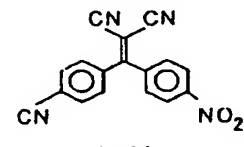
(29)



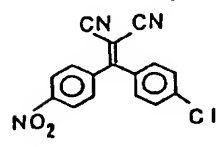
(30)



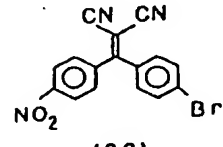
(37)



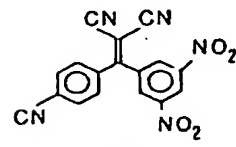
(38)



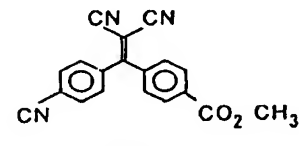
(31)



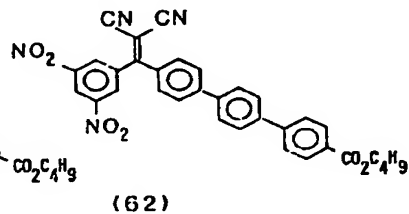
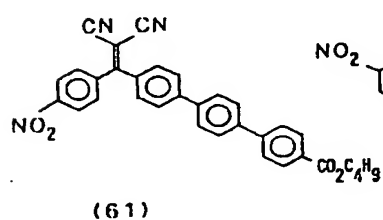
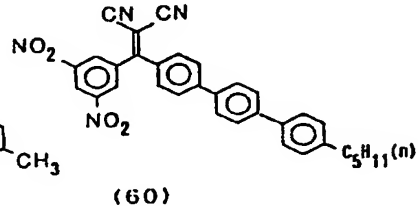
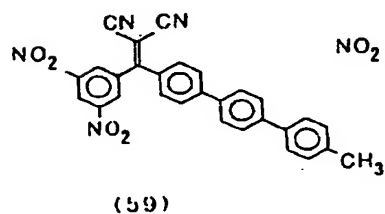
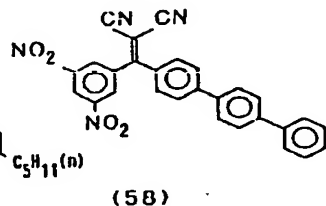
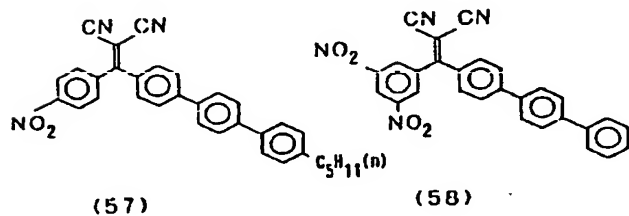
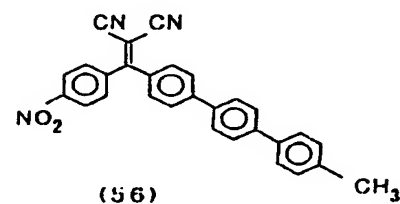
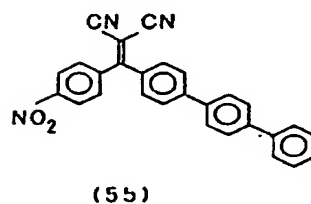
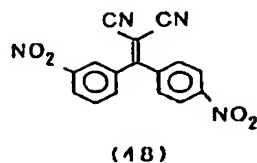
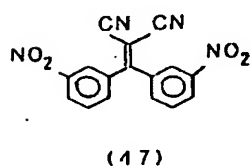
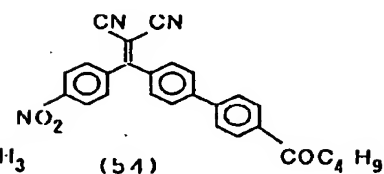
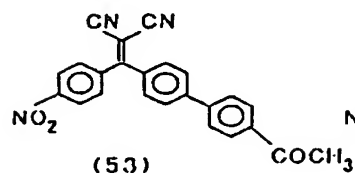
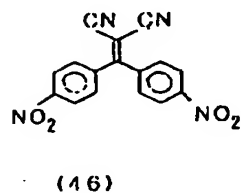
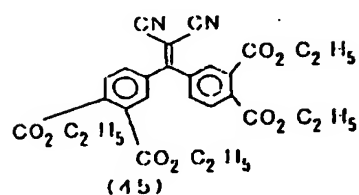
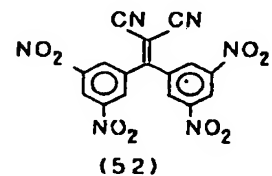
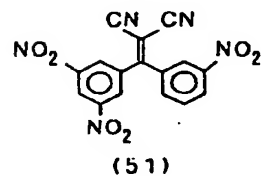
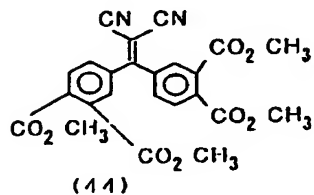
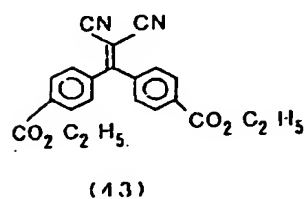
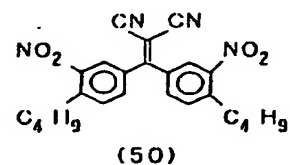
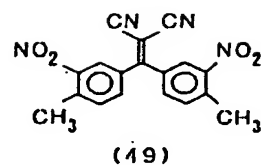
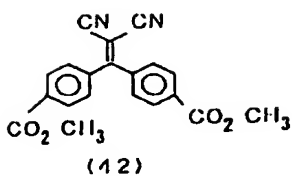
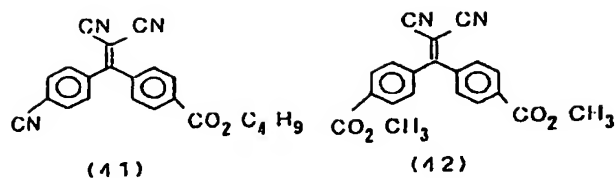
(32)



(39)



(40)



これらの化合物は、例えば、相当するベンゾフェノン誘導体をマロンニトリルと、溶媒中で、所望により触媒の存在下、50℃乃至溶媒の沸点迄の温度で縮合反応させることによって合成することができる。この反応は、カルボニル基と活性メチレンとの脱水縮合反応であり、Knoevenagel反応として知られている。(実験化学講座 第18巻「有機化合物の反応Ⅱ(中)」(日本化学会編、1958年、丸善 発行)参照)

本発明の電子写真感光体において、導電性支持体としては、例えば、金属パイプ、金属板、金属シート、金属箔、導電処理を施した高分子フィルム、Al等の金属の蒸着層を設けた高分子フィルム、SnO₂等の金属酸化物第4級アンモニウム塩等により被覆された高分子フィルム又は紙等が用いられる。

導電性支持体上に形成される電荷発生層は、例えば、電荷発生剤を導電性支持体上に蒸着して得られたものでもよく、又、電荷発生剤と結着樹脂とを主成分とする塗布液を塗布することによって

形成されたものでもよい。

電荷発生剤及び結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、電荷発生材料としては、 tri-Se などの無機半導体、ポリビニルカルバゾール等の有機半導体、ビスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、フタロシアニン類、ピリリウム化合物、スクエアリウム化合物等の有機顔料が使用でき、又、結着樹脂としては、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル、ビニル系重合体、セルロース類、アルキッド樹脂等が使用できる。

電荷発生層の膜厚は、 $0.05 \sim 10 \mu$ 程度に設定される。

電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。この電荷輸送層は、上記ジフェニルジシアノエチレン誘導体と結着樹脂とより構成されるものであって、ジフェニルジシアノエチレン誘導体、結着樹脂及び適当な溶媒を主成分とする塗布液を、アプリケーション、バーコータ、ディップコータ等によ

り、電荷発生層上に塗布することによって形成される。この場合、ジフェニルジシアノエチレン誘導体と結着樹脂との混合比は、 $1:20 \sim 20:1$ 程度に設定される。又、電荷輸送層の膜厚は、 $2 \sim 100 \mu$ 程度に設定される。

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルトルエンスチレン共重合体、スチレン変性アルキッド樹脂、シリコーン変性アルキッド樹脂、大豆油変性アルキッド樹脂、塩化ビニルデン-塩化ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリイソブチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリビニルハロアリレート、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアクリレート、ポリスルホン、ポリメタクリレート等があげられる。

なお、本発明の電子写真感光体においては、導

電性支持体の上に、障壁層を設けてもよい。障壁層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、画質を向上させる作用がある。障壁層を構成する材料としては、酸化アルミニウム等の金属酸化物あるいはアクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン等があげられる。

実施例

以下、本発明本発明において用いる上記化合物の合成例及び本発明の実施例を示す。

合成例1 例示化合物(8)の合成

4-ニトロベンゾイルクロライド 12.5 g と塩化アルミニウム 9 g を塩化メチレン 100 ml 中攪拌し、その溶液にジフェニル 5.2 g を塩化メチレン 20 ml に溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温で8時間攪拌した。反応混合物を水に投入した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて酸クロライドを除いた。次いで、塩化メチレン層を分離し、よく水洗いした後、乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣を塩化メチレン-エタ

ノールから再結晶して、4-ニトロ-4'-フェニルベンゾフェノン 7.5 g を得た。

mp. $166 \sim 167^\circ \text{C}$

マススペクトル M^+ 303

元素分析 C H N

計算値 75.24 4.32 4.62

実測値 75.13 4.15 4.43

I R $1650 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{O})$

次に、得られた4-ニトロ-4'-フェニルベンゾフェノン 6.4 g とマロンニトリル 2.5 g をピリジン 100 ml 中で、窒素気流下、4時間還流した。その後、ピリジンを減圧留去し、残渣を塩化メチレンに溶解し、希塩酸、続いて水でよく洗浄した後、乾燥し、塩化メチレンを減圧留去した。残渣をメタノールから再結晶して、例示化合物(8) 5.9 g を得た。

mp. $169 \sim 171^\circ \text{C}$

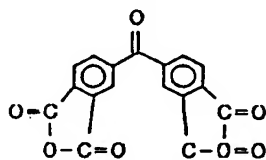
マススペクトル M^+ 351

元素分析	C	H	N
計算値	75.21	3.73	11.96
実測値	75.40	3.52	11.80

I R 2224 cm^{-1} (-CN)

合成例2 例示化合物(44)の合成

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物



10gをメタノール 70ml中に懸濁させ、濃硫酸 1mlを加え、80時間還流した。その後、150mlの水に注ぎ、炭酸ナトリウムを加え、塩基性にし、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層をよく水洗した後、乾燥し、塩化メチレンを留去した。残渣をよく乾燥した後、ピリジン 100mlに溶かし、マロンニトリル 2.8gを加え、窒素気流下4時間還流した。ピリジンを減圧留去し、残渣を塩化メチレンに溶かし、希塩酸、続いて水でよく洗浄した。次いで、無水硫酸ナト

元素分析	C	H	N
計算値	69.82	3.30	15.27
実測値	70.07	3.27	15.21

I R 2228 cm^{-1} (KBr)

合成例4 例示化合物(2)の合成

2-ニトロベンゾフェノン 13.5g、マロノニトリル 7.9g及びピリジン 100mlを用いる以外は、合成例3におけると同様に処理して例示化合物(2)を得た。

mp. 114~115.5℃

(エタノールから)

マススペクトル M^+ 275

元素分析	C	H	N
計算値	69.82	3.30	15.27
実測値	70.14	3.13	15.28

I R 2224 cm^{-1} (KBr)

合成例5 例示化合物(15)の合成

4-エチル-3-, 5-ジニトロベンゾフェノン 13.5g、マロノニトリル 5.9g及びピリジン 100mlを用いる以外は、合成例3

リウムで乾燥し、塩化メチレンを減圧留去した。残渣をメタノール-塩化メチレンから再結晶し、例示化合物(44) 4.1gを得た。

mp. 169~171℃

マススペクトル M^+ 462

元素分析	C	H	N
------	---	---	---

計算値 62.34 3.92 6.06

実測値 62.52 3.92 6.04

I R 2220 cm^{-1} , 1744 cm^{-1} , 1724 cm^{-1}

合成例3 例示化合物(1)の合成

市販の4-ニトロベンゾフェノン 10gとマロンニトリル 5.8gをピリジン 100ml中で、窒素気流下、4時間還流した。その後、ピリジンを減圧留去し、残渣を塩化メチレンに溶解し、希塩酸、続いて水でよく洗浄した後、乾燥し、塩化メチレンを減圧留去した。残渣をメタノールから再結晶して、例示化合物(1)を得た。

mp. 97.5~98.5℃

(メタノールから)

マススペクトル M^+ 275

におけると同様に処理して例示化合物(15)を得た。

mp. 181~183℃

(ヘキサン/CH₂Cl₂から)マススペクトル M^+ 348

元素分析	C	H	N
------	---	---	---

計算値 62.07 3.47 16.09

実測値 62.23 3.31 15.98

I R 2232 cm^{-1} (KBr)

合成例6 例示化合物(18)の合成

3-, 5-ジニトロ-4-フェニルベンゾフェノン 12g、マロノニトリル 4.6g及びピリジン 100mlを用いる以外は、合成例3におけると同様に処理して例示化合物(18)を得た。

mp. 213.5~215.5℃

(CH₂Cl₂/エタノールから)マススペクトル M^+ 396

元素分析	C	H	N
計算値	66.68	3.05	14.14
実測値	66.67	2.89	13.95

IR 2228 cm^{-1} (KBr)

合成例7 例示化合物(47)の合成

3,3'-ジニトロベンゾフェノン 10g、
マロノニトリル 4.4g及びピリジン 100
mlを用いる以外は、合成例3におけると同様に処
理して例示化合物(47)を得た。

mp. 209~211℃

(CH₂Cl₂ から)マススペクトル M⁺ 320

元素分析	C	H	N
計算値	60.01	2.52	17.49
実測値	60.19	2.35	17.58

IR 2228 cm^{-1} (KBr)

前記例示した他の化合物も上記と同様にして合
成できる。

実施例1

例示化合物(1) 0.5g及びビスフェノール

で+800V及び-800Vに帯電し、5 luxの
白色光を露光したところ、電位の減衰は見られな
かった。

実施例2~6

例示化合物(1)を(2)、(8)、(18)、
(44)及び(47)に代えて、実施例1を同様
の組成の溶液を調液し、実施例1と同様にして電
子写真感光体を得た。実施例1と同様に評価を行
ったところ、次の結果が得られた。

実施例	化合物 No.	dV/dt	
		+800 V	-800 V
2	(2)	90	—
3	(8)	1205	—
4	(18)	228	—
5	(44)	78	—
6	(47)	207	—

比較例2

化合物(1)を2,4,7-トリニトロフルオ
レノン(TNF)に代えて、実施例1と同様の組

Aポリカーボネート(マクロロン 5705) 0.7
5gを塩化メチレン7gに溶解して溶液①を得た。
この溶液①を導電性基板上に設けられたTri-
Se/ポリビニルカルバゾール(Tri-Se
70wt%)からなる電荷発生層(2.5 μm)上
に、湿润時のギャップ5mlの状態で塗布し、80
℃で1時間乾燥して、電子写真感光体を得た。こ
の電子写真感光体を、静電複写紙試験装置(川口
電機製作所 SP428)で+800V又は
-800Vに帯電し、5 luxの白色光を露光して
感度 dV/dt (初期減衰速度) を評価した。結果
は、次の通りである。

dV/dt (初期減衰速度)

+800 V	509 V/sec
-800 V	減衰しない

比較例1

実施例1において調整した溶液①を、導電性基
板上に湿润時のギャップ5mlの状態で塗布し、
80℃で1時間乾燥して、感光体を得た。このも
のを静電複写紙試験装置(川口理研SP428)

成の溶液を調液し、実施例1と同様にして電子写
真感光体を得た。得られた電子写真感光体につい
て、実施例1と同様にして感度の測定を行った。
結果は次の通りである。

帯電電位	+800 V	-800 V
dV/dt	66	—

発明の効果

上記実施例及び比較例の比較からも明らかなよ
うに、本発明において用いる上記一般式(I)で
示されるジフェニルジシアノエチレン誘導体は、
従来比較的優れたものとして知られているTNF
と同等以上の電子輸送性を示し、したがって、こ
のものを、電荷輸送層の電子輸送剤として用いた
正帯電用の電子写真感光体は、優れた電子写真特
性を示す。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛

第1頁の続き

⑬発明者	額田	克巳	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社
⑭発明者	須藤	秀美	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社